

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭61-239617

⑪ Int. Cl. 4

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月24日

H 01 G 9/02

D-7924-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 固体電解コンデンサ

⑮ 特 願 昭60-79424

⑯ 出 願 昭60(1985)4月16日

⑰ 発 明 者 小 林 征 男 相模原市高根2-10-3

⑱ 発 明 者 武 内 正 隆 川崎市中原区北谷町95-1

⑲ 発 明 者 大 平 学 川崎市中原区北谷町95-1

⑳ 出 願 人 昭和電工株式会社 東京都港区芝大門1丁目13番9号

㉑ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

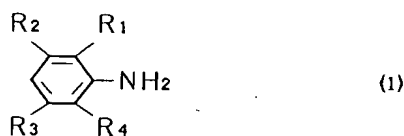
明 細 書

1. 発明の名称

固体電解コンデンサ

2. 特許請求の範囲

一般式 (I)



(式中、R₁～R₄は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数1～5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、R₁～R₄のすべてが同時に水素原子であることはない。)

で表わされるアニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体を固体電解質として用いたことを特徴とする固体電解コンデンサ。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、電気伝導度が高く、誘電体皮膜との

付着性に優れたアニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体を固体電解質として用いた性能の良好な固体電解コンデンサに関するものである。

〔従来の技術及び発明が解決しようとする問題点〕

従来の固体電解コンデンサ、例えばアルミニウム電解コンデンサは、エッチング処理した比表面積の大きい多孔質アルミニウム箔の上に誘電体である酸化アルミニウム層を設け、陰極箔との間の電解紙に液状の電解液を含浸させた構造からなっているが、この電解液が液状であることは液漏れ等の問題を惹起し好ましいものではなく、従って、この電導層を固体電解質で代替する試みがなされている。それらの固体電解コンデンサは、陽極酸化皮膜を有するアルミニウム、タンタルなど皮膜形成金属に固体電解質を付着した構造を有したものであり、この種の固体コンデンサの固体電解質には主に硝酸マンガンの熱分解により形成される二酸化マンガンの用いられている。しかし、この熱分解の際に要する高熱と発生するNO_xガスの酸化作用などによって、誘電体であるアルミニウ

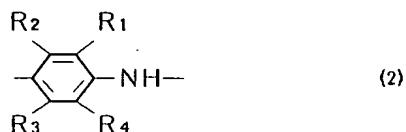
ム、タンタルなどの金属酸化皮膜の損傷があり、そのため耐電圧は低下し、漏れ電流が大きくなり、誘電特性を劣化させるなど極めて大きな欠点がある。また、再化成という工程も必要である。

これらの欠点を補うため、高熱を付加せずに固体電解質膜を形成する方法、つまり高電導性の有機半導体材料を固体電解質とする方法が試みられている。その例としては、特開昭52-79255号公報に記載されている7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)錯塩を含む電導性高重合体組成物を固体電解質として含む固体電解コンデンサ、特開昭58-17609号公報に記載されているN-n-プロピルイソキノリンと7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタンからなる錯塩を固体電解質として含む固体電解コンデンサが知られている。これらTCNQ錯塩化合物は、陽極酸化皮膜との付着性に劣り、電導度も $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ s/cm}$ と不十分であるため、コンデンサの容量値は小さく、誘電損失も大きい。また熱的経時的な安定性も劣り信頼性が低い。

- 3 -

する固体電解コンデンサに関する。

本発明において用いられる固体電解質は、前記一般式(1)で表わされるアニリン誘導体を重合して得られるものであって、一般式(2)



(但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は前記一般式(1)と同じである。)

で表わされる繰り返し単位を少なくとも50モル%含有するアニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体である。一般式(2)で表わされる繰り返し単位が50モル%未満では、電気伝導度が充分でない。

一般式(1)で表わされるR位に置換基を有しないアニリン誘導体の具体例としては、2-メトキシアニリン、3-メトキシアニリン、2, 3-ジメトキシアニリン、2, 5-ジメトキシアニリン、3, 5-ジメトキシアニリン、2, 6-ジメトキシアニリン、2-エトキシアニリン、

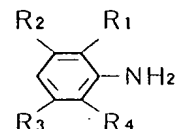
- 5 -

[問題点を解決するための手段]

本発明の目的は、上述した従来の欠点を解決するため、電導度が高く、誘電体皮膜との付着性のよい高分子電導体を固体電解質に用いた固体電解コンデンサを提供することにある。

本発明者らは鋭意検討した結果、この目的は、固体電解質としてアニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体を用いることによって達成されることを見出した。

即ち、本発明は、一般式



(式中、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ は異なっても同一でもよく、水素原子、炭素数1~5のアルキル基またはアルコキシ基である。但し、 $\text{R}_1 \sim \text{R}_4$ のすべてが同時に水素原子であることはない。)

で表わされるアニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体を固体電解質として用いたことを特徴と

- 4 -

ン、2-エトキシ-3-メトキシアニリン、3-エトキシアニリン、2, 3-ジエトキシアニリン、2, 5-ジエトキシアニリン、2, 6-ジエトキシアニリン、3, 5-ジエトキシアニリン、2, 6-ジエトキシアニリン、2-メトキシ-3-エトキシアニリン、2-メトキシ-5-エトキシアニリン、2, 3, 6-トリメトキシアニリン、2, 3, 5-トリメトキシアニリン、2, 3, 5, 6-テトラメトキシアニリン、2, 3, 5, 6-テトラエトキシアニリン、2, 3-ジメチルアニリン、2-メチル-3-メトキシアニリン、2, 3, 5, 6-テトラメチルアニリン、2-メチル-5-メトキシアニリン、3, 5-ジメチルアニリン等をあげることができるが、必ずしもこれらに限定されるものではない。前記のアニリン誘導体のうちでも、2以上の置換基を有するものが好ましく、特に2以上のアルコキシ基置換を有するアルコキシアニリンのドーバント含有酸化重合体が有機溶剤への溶解性が良好で、かつ電気伝導性も高いと

- 6 -

ころから好ましく用いることができる。

アニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体は、いかなる方法で製造されたものであってもよい。アニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体としては、予めドーバントがドーブしていないアニリン誘導体の酸化重合体を製造し、これにドーバントをドーブしたドーバント含有酸化重合体及びドーバントの存在下にアニリン誘導体を酸化重合して得られるドーバント含有酸化重合体等があげられる。

上記アニリン誘導体のドーバント含有酸化重合体のうち、予めドーバントを含有する酸化重合体であれば、さらにドーバントをドーブする必要がないので好ましいが、アニリン誘導体の酸化重合体中に含有されるドーバントの量によっては、さらにドーバントをドーブしてもよい。

ドーバントがドーブされたアニリン誘導体の酸化重合体は、アニリン誘導体を電気化学的または化学的に酸化重合することによって製造することができる。

- 7 -

る際に用いるドーバントとしては、 Cl^- 、 I^- 、 Br^- 、 F^- 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 IO_4^- 、 AsF_6^- 、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 SiF_6^- 、 AsF_6^- 、 FSO_4^- 、 HSO_4^- 、 SO_3^{2-} 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 及び NO_3^- 等の基を含有する塩が用いられ、得られる酸化重合体はこれらのアニオンをドーバントとして含有したものととして得られる。

これらの塩は、カチオンとして例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン及び4級アンモニウムイオンを含有する。

かくして得られるドーバント含有酸化重合体中には、通常10~90モル%（モノマー単位当り）のアニオンがドーバントとして含まれる。

電気化学的方法によれば、通常ドーバント含有酸化重合体は陽極上に黒色の重合体として析出するので、これを洗浄剥離して乾燥して用いることができる。

化学的重合の場合には、例えばアニリン誘導体を水溶液中で酸化性強酸により、または強酸と過

電気化学的重合の場合には、アニリン誘導体の重合は陽極酸化により行われ、約 0.01 ~ 50 mA/cm²、電解電圧は通常 1 ~ 300 V の範囲で、定電流法、定電圧法及びそれ以外のいかなる方法をも用いることができる。重合は水溶液中、アルコール溶媒中またはこれらの混合溶媒中で行われるが、好ましくは水溶液中で行うのがよい。アルコールは生成する酸化重合体が溶解しても、また溶解しなくてもよい。用いるアルコールは、アニリン誘導体の種類によってかわってくるが、通常、メチルアルコール、エチルアルコール、エチレングリコール、プロピルアルコール、ブチルアルコール等が用いられる。

好適な電解液のpHは特に制限はないが、好ましくはpHが3以下、特に好ましくはpHが2以下である。pH調節に用いる酸の具体例としてはHCl、 HBF_4 、 CF_3COOH 、 H_2SO_4 及び HNO_3 等をあげることができるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記アニリン誘導体を電気化学的方法で重合す

- 8 -

酸化物、例えば過硫酸カリウムの組合せにより酸化重合させることができる。この方法によって得られる酸化重合体は、粉末状で得ることができるので、これを分離乾燥して用いることができる。この場合にも、酸化重合体は対応するアニオンがドーブした状態で得られる。得られるドーバント含有酸化重合体中には、通常10~90モル%（モノマー単位当り）のアニオンがドーバントとして含まれる。

本発明において、予めドーバントがドーブしていないアニリン誘導体の酸化重合体を製造し、これにドーバントをドーブしてドーバント含有酸化重合体とする場合、およびドーバント含有酸化重合体にさらにドーバントをドーブする場合用いられるドーバントとしては、ドーバントがドーブされたアニリン誘導体の酸化重合の際に用いられる前記ドーバントと同様なものが用いられる。

ドーバントのドーブは、用いるアニリン誘導体の酸化重合体が予めドーバントを含んでいるか、または含んでいないかによって異なるので一概に

- 9 -

- 10 -

は決められないが、通常はアニリン誘導体の酸化重合体中のドーパントの割合が10～90モル%（モノマー単位当り）になるようにドーパされる。

アニリン誘導体のドーパント含有酸化重合体は、一般的によく用いられている有機溶剤に容易に溶解して重合体溶液とすることができる。この重合体溶液を誘電体皮膜上に塗布し、次いで該重合体溶液から有機溶剤を除去することによって容易に固体電解質とすることができる。さらに、この方法によって得られる固体電解質は空気中での安定性が良好であり、長時間空気中に放置してもその電気伝導度の低下は殆んど認められない。

アニリン誘導体のドーパント含有酸化重合体を溶解するのに用いられる有機溶剤は、用いるアニリン誘導体のドーパント含有酸化重合体の種類により異なるので、特定の規定することはできないが、アニリン誘導体のドーパント含有酸化重合体が溶解するものであればよく、脂肪族及び芳香族のケトン類、エーテル類、エステル類、アミド類、ニトリル類、カーボネート類、カルボン酸類、

ハロゲン化合物、スルホラン系化合物、ニトロ化合物、スルホキシド類、ラクタム類、ラクトン類、飽和及び不飽和の複素環式化合物等をあげることができる。

重合体溶液を調製する方法としては、(i)電気化学的酸化重合で得られたアニオンがドーパした酸化重合体を前記の有機溶剤に溶解する方法、(ii)化学的酸化重合で得られたアニオンがドーパした酸化重合体を前記の有機溶剤に溶解する方法、(iii)化学的に合成したアニオンがドーパしていない酸化重合体にドーパントを化学的または電気化学的にドーパして前記の有機溶剤に溶解する方法、(iv)化学的に合成したアニオンがドーパしていない酸化重合体を前記の有機溶剤に溶解し、この溶液にドーパントを添加する方法等があるが、必ずしもこれ等の方法に限定されるものではない。

重合体溶液中のアニリン誘導体のドーパント含有酸化重合体濃度は特に制限はないが、通常0.01～90重量%の範囲で用いられる。

— 11 —

かくして得られた重合体溶液を誘電体皮膜に塗布または吹き付け等の方法によりコーティングし、次いで有機溶剤を除去することによって固体電解質及び固体電解コンデンサを製造することができる。有機溶剤を除去する方法は特に制限はなく、通常当該業者によって行なわれている減圧脱気、加熱乾燥、風乾等の方法を用いることができる。

このようにして得られる固体電解質は電気伝導度が $10^{-2} \sim 10^2$ S/cmの範囲である。

本発明において用いられる誘電体は特に限定されないが、例えば公知のアルミニウム、タンタル、ニオブなどの多孔質金属酸化物を使用することができる。

[発明の効果]

本発明により得られる固体電解コンデンサは、従来の無機酸化物半導体や有機半導体を用いた固体電解コンデンサに比して、容量、誘電損失、経時安定性において著しく優れた性能を有している。

また、本発明の固体電解コンデンサは、従来公知の固体電解コンデンサに比較して、下記の利点

— 13 —

— 12 —

を有している。

- ① 高温加熱することなしに電解質層を形成できるので陽極の酸化皮膜の損傷がなく、補修のための陽極酸化（再化成）を行なう必要がない。そのため、定格電圧を従来の数倍にでき、同容量、同定格電圧のコンデンサを得るのに、形状を小型化できる。
- ② 漏れ電流が小さい。
- ③ 高耐圧のコンデンサを作製できる。
- ④ 電解質の伝導度が $10^{-2} \sim 10^2$ S/cmと十分が高いため、グラファイトなどの導電層を設ける必要がない。そのため工程が簡略化され、コスト的にも有利となる。

[実施例]

以下、実施例及び比較例をあげて本発明をさらに詳細に説明する。

実施例

ドーパしたアニリン誘導体の酸化重合体の製造
ガラス製反応容器に、1.5モルのHBF₄水溶液を20ml及び0.35モルの2,5-ジメトキシ-

— 14 —

アニリンを入れ、 $\text{pH} < 1.0$ の水溶液を調整した。この水溶液に2 cmの間隔で各々その電極面積が10 cm^2 の2つの白金電極を挿入した後、攪拌下で20クーロンの電流量を流して電解酸化重合を行なった。この際、陽極の白金電極上に黒色の酸化重合体が析出した。電解重合終了後、被覆された陽極を蒸留水で洗浄後、70℃で真空乾燥した。次いで、重合体を白金電極から剥離し、アセトニトリルに溶解して重合体濃度が2重量%の重合体溶液を製造した。得られた重合体溶液を硝子板上に塗布し、次いで、真空脱気してキャストフィルムを作成した。このフィルムの室温での電気伝導度(直流四端子法)は $2.5 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であり、また、元素分析より2, 5-ジメトキシ-アニリン1モルあたり0.45モルの BF_4^- がドーピングしていることが分った。赤外スペクトル、NMRより、この重合体は一般式(2)の構造の繰り返し単位を80モル%以上含んでいた。得られたフィルムを空气中に1ヶ月放置後、再度、電気伝導度を測定したところ、 $2.2 \times 10^{-1} \text{ S/cm}$ であり、電気電導度は殆

んど変化していなかった。

固体電解コンデンサの製造及び性能試験

厚さ100 μm のアルミニウム箔(純度99.99%)を陽極とし、直流、交流を交互使用して、箔の表面を電気化学的にエッチングして平均細孔径2 μm で、比表面積が12 ml/g の多孔質アルミニウム箔とした。次いで、このエッチング処理したアルミニウム箔をホウ酸アンモニウムの液中に浸漬し、液中で電気化学的にアルミニウム箔の上に誘電体の薄層を形成した。

この誘電体表面に前記重合体溶液を塗布し、次いで減圧にしてアセトニトリル溶剤を除去して固体電解コンデンサを作成した。陰極にアルミニウム箔を用いてゴムで封止して特性を測定した。結果を表に示した。

比較例

実施例と同じ誘電体層を有するアルミニウム箔を使用し、従来の二酸化マンガンを固体電解質とし、陰極をアルミニウム箔とした固体電解コンデンサを作成し、その特性を測定した。結果を表に

- 15 -

示した。

表

	容量 (μF)	$\tan \delta$	定格電圧 (V)	漏れ電流 (μA)		破壊電圧 (V)
				20V	500V	
実施例	2.45	2.0	51	0.2	6.7	100以上
比較例	2.02	3.3	25	1.3	88.1	60

- 16 -

特許出願人 昭和電工株式会社
代理人 弁理士 菊地 精一